

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-235852

(43)Date of publication of application : 21.10.1986

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

---

(21)Application number : 60-076490

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 12.04.1985

(72)Inventor : HOSAKA SHIGEO  
SHIMIZU RYUICHI  
KAWANISHI TSUNEAKI  
SUZUKI SHIGEO

---

## (54) TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide superior resistance to vinyl chloride resin and moisture absorption by using specified acetylated epoxy resin as a resin binder.

CONSTITUTION: This toner for electrophotography contains a resin binder, a colorant and a charge controller, and the resin binder contains acetylated epoxy resin obtd. by substituting acetyl groups for all or part of the secondary hydroxyl groups in epoxy resin having one or more epoxy groups in the molecule. Epoxy resin having 80W170° C softening point is used as the epoxy resin, and hydroxyl groups in the molecule are acetylated to obtain the acetylated epoxy resin. The acetylation is preferably carried out by reacting the epoxy resin with acetyl chloride in a solvent in which the epoxy resin is readily soluble. The acetyl chloride is added by a mole number corresponding to the number of the hydroxyl groups in the molecule of the epoxy resin.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-235852

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月21日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭60-76490

⑰ 出 願 昭60(1985)4月12日

⑱ 発 明 者	保 坂	繁 夫	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者	清 水	龍 一	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者	川 西	恒 明	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者	鈴 木	重 雄	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑲ 出 願 人	株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地			
⑳ 代 理 人	弁理士 小川 勝男 外2名			

## 明 細 書

発明の名称 電子写真用トナー

## 特許請求の範囲

1. バインダー樹脂、着色剤及び荷電制御剤を含む電子写真用トナーにおいて、前記バインダー樹脂は、分子中に少なくとも1個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の第2級水酸基の全部又は一部をアセチル基で置換して得たアセチル化エポキシ樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

## 発明の詳細な説明

## 〔発明の利用分野〕

本発明は、電子写真用トナーに係り、特に耐塩ビ性、定着性、及び耐吸湿性に優れた電子写真用熱定着型トナーに関する。

## 〔発明の背景〕

一般に、熱定着型トナーのバインダー樹脂として使用されている合成樹脂には種々のものがあり、要求される電気特性、機械特性、流動特性などの諸性質を満足させるべくスチレン系樹脂、ステレ

ン〜アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、及びポリエステル樹脂等が多く使用されている。これらのうちでもスチレン系あるいはスチレン〜アクリル系樹脂は、適度の粉砕性、良好な耐吸湿性、及び優れた粉体流動性を有するために特に広く用いられている。しかし、このようなスチレン系あるいはスチレン〜アクリル系樹脂は、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルのような可塑剤に容易に溶解する性質を有するため、これらの樹脂を用いたトナーで転写シート上に像を形成し熱定着せしめた後、この転写シートに可塑剤を含む軟質ポリ塩化ビニルシートを圧着して一定時間放置すると、軟質ポリ塩化ビニルシート中の可塑剤がトナー像の中に移行する。このため、この2枚のシートを引き離すと、トナー像の一部あるいは全部が転写シートから剝離して軟質ポリ塩化ビニルシートに転移する問題が発生する。

これに対し、エポキシ樹脂は、上述のような可塑剤に溶解し難い性質を持つているので、エポキシ樹脂を用いたトナーでは、上述のような可塑剤

の移行、及びそれによるトナー像の転移は全く起らない。このようにエポキシ樹脂は、トナー像が軟質ポリ塩化ビニルシートに転移しない性質（以下、耐塩ビ性と略称する。）を有する特長があるが、特開昭55-50252号、特開昭58-203452号、及び特開昭59-24865各公報でも指適されているように、吸湿性が大きいために、湿度の高い雰囲気中使用する場合にはトナーの帯電特性の低下を招くことがあり、これが原因となつて良質なトナー像が得られなくなる欠点がある。

一方、特に最近になりコピー資料が軟質ポリ塩化ビニルの透明シートにフイルされて整理されることが多いので、今後ますますトナーは前記の耐塩ビ性にすぐれていることが必要となる。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、エポキシ樹脂の優れた耐塩ビ性を保持させながら、耐吸湿性を改良し、安定した良好な品質のトナー像を形成できる電子写真用乾式トナーを提供することにある。

たとえば、油化シエルエポキシKKの「エビコート」1001, 1004, 1007及び1009、チバガイギー社の「アラルダイト」6071, 6084, 6097及び6099、ダウ社の「DER」661, 664, 667及び669、旭硝子工業KKの「EP」5100, 5400, 5700及び5900、大日本インキ化学工業KKの「エピクロン」1050, 4050, 7050などの軟化点（環球法）が80～170℃のエポキシ樹脂が用いられ、分子中に含まれる水酸基をアセチル化することによつて得られるアセチル化エポキシ樹脂を用いる。

ここで、アセチル化に関しては、エポキシ樹脂の分子中に含まれる水酸基の数に対応したモル数の例えば塩化アセチルを反応させることが好しく、反応はエポキシ樹脂が容易に溶解する溶剤中で行うことが望ましい。

その際の反応温度については、アセチル化反応以外の副反応が起らないようにする事が望ましいので、通常40～60℃程度が好適である。

本発明に係るトナーは、上記の如くして得られ

#### 〔発明の概要〕

本発明は、バインダー樹脂、着色剤及び荷電制御剤を含む電子写真用トナーにおいて、バインダー樹脂は、分子中に少なくとも1個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の第2級水酸基の全部又は一部をアセチル基で置換して得たアセチル化エポキシ樹脂を含有することである。

本発明者等は、エポキシ樹脂の優れた耐塩ビ性を保持させながら、耐吸湿性を改良する方策について種々研究の結果、エポキシ樹脂の分子中に含まれる第2級水酸基の全部又は一部を親水性の少ないアセチル基で置換してアセチル化することにより従来のエポキシ樹脂の優れた耐塩ビ性を損なわずに、耐吸湿性を大幅に改良できることを見出すに至つた。

本発明は、このアセチル化エポキシ樹脂をバインダー成分として含有する耐塩ビ性、及び耐吸湿性にすぐれた電子写真用乾式トナーを提供するのである。

本発明において、前記エポキシ樹脂としては、

る樹脂に、従来から電子写真用トナーに使用される染料、顔料の如き着色剤、帯電制御剤の如き助剤、ワックス類等を適宜混合し、これらを公知の方法で加熱混練し、次いで粉砕、分級することによつて製造することができる。

尚、本願発明で用いられるエポキシ樹脂は、水酸基当量（水酸基1個を含む樹脂のグラム数）が望ましくは、1000以上となるまでエポキシ樹脂中の水酸基がアセチル化されたものを使用するのが良い。

#### 〔発明の実施例〕

##### 〔実施例1〕

軟化点100℃、水酸基当量355（水酸基1個を含む樹脂のg数）の「エビコート1004」（油化シエルエポキシKK製エポキシ樹脂）460重量部、トルエン200重量部及びメチルエチルケトン200重量部を温度計、冷却管、撹拌装置を備えた4つ口フラスコ中にて50℃に加熱混合して、「エビコート1004」を溶解させた後、塩化アセチル100重量部を加えて同温度で約10

時間保つた。その後、30 mm Hg の条件下でトルエンとメチルエチルケトンで溶去し、軟化点が90℃、水酸基当量が1600のアセチル化エポキシ樹脂を得た。本樹脂83重量部とカーボンブラック44（三菱化成社製カーボンブラック）10重量部、オイルブラックBY（オリエン特化学社製帯電制御剤）5重量部及びビスコール660P（三洋化成社製低分子量ポリプロピレン）2重量部を混合し、ニーダにより混練し、冷却後粉砕、分級して粒度が5～25 μm の乾式現像剤用黒色トナーを得た。得られたトナー5重量部と70～110 μm の粒度分布を有する還元鉄粉95重量部を混合して現像剤を作り、これを用いてH-8196-30（日立工機製レーザービームプリンタ：印字速度15000行/分）にてヒートロール定着によりトナー像を作成した。

得られたトナー像に、フタル酸ジオクチルを50重量部含む軟質ポリ塩化ビニルの透明シートを密着せしめ、その上に厚さ2 mm、一辺50 mm の正方形のガラス板をのせ、さらにその上に25 K<sub>g</sub>

の分銅をのせて240時間放置後の軟質ポリ塩化ビニルシートへのトナー像の移行を調べた。その結果上記トナー像の軟質ポリ塩化ビニルシートへの移行は全く認められなかつた。また、前記の様にして得られたトナー像にメンディングテープ（住友スリーエム社製810）を貼りつけた後、テープを剝離する方法で定着性を調べたところ、テープ剝離試験前のトナー像濃度に対しテープを剝離した後のトナー像濃度保持率は98%と非常に良好であつた。

さらに上記トナーの帯電量（Q μC/g）の経時変化を調べた。帯電量の変化は、上記現像剤の製造直後の値（Q<sub>1</sub>）に対して、相対湿度90%室温雰囲気下に48時間放置後の値（Q<sub>2</sub>）の保持率（（Q<sub>2</sub>/Q<sub>1</sub>）×100）で求めた。その結果保持率は80～90%となり、良質なトナー像を形成するために十分な帯電量を保持した。また同一雰囲気下で48時間放置後の上記トナーの吸湿率は0.4%であつた。

（実施例2）

軟化点120℃、水酸基当量316の「エビコート1007」（油化シエルエポキシKK製エポキシ樹脂）1800重量部、トルエン800重量部、メチルエチルケトン800重量部を実施例1と同一の条件下で加熱混合して「エビコート1007」を溶解させた後、塩化アセチル450重量部を加えて実施例1と同一の条件下で反応、処理し、軟化点が110℃、水酸基当量2,000のアセチル化エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂を用いて実施例1と全く同様にトナーを作成し、試験を行つた。その結果、軟質ポリ塩化ビニルシートへのトナー像の移行は認められず、トナー像のセロテープ剝離後の濃度保持率も96%と非常に良好であつた。また現像剤の帯電量保持率（（Q<sub>2</sub>/Q<sub>1</sub>）×100）は83～91%と良好で、しかもトナーの吸湿率は0.3%と小さかつた。

（実施例3）

軟化点150℃、水酸基当量300の「エビコート1009」（油化シエルエポキシKK製エポキシ樹脂）2,000重量部、トルエン900重量部、

メチルエチルケトン900重量部を実施例1と同一の条件下で加熱混合して「エビコート1009」を溶解させた後、塩化アセチル520重量部を加えて実施例1と同一の条件下で反応、処理し、軟化点が135℃、水酸基当量2,500のアセチル化エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂を用いて実施例1と全く同様にトナーを作成し、試験を行つた。その結果、軟質ポリ塩化ビニルシートへのトナー像の移行は認められず、トナー像のセロテープ剝離後の濃度保持率も93%と非常に良好であつた。また現像剤の帯電量保持率（（Q<sub>2</sub>/Q<sub>1</sub>）×100）は85～93%と良好で、しかもトナーの吸湿率は0.2%と小さかつた。

（比較例1）

実施例1において、反応して得られたアセチル化エポキシ樹脂の代わりに「エビコート1004」を用いて実施例1と全く同様にトナーを作成し、試験を実施した。その結果、軟質ポリ塩化ビニルシートへのトナー像の移行は認められず、トナー像のセロテープ剝離後の濃度保持率も95%で良

好であつたが、現像剤の帯電保持率 ( $Q_2/Q_1$ )  $\times 100$  が 40~50% となり、良質なトナー像を得るには不十分な値まで低下した。またトナーの吸湿率は 1.2% であつた。

(比較例 2)

実施例 1 において、反応して得られたアセチル化エポキシ樹脂の代りに「エビコート 1007」を用いて実施例 1 と全く同様にトナーを作成し、試験を実施した。その結果、軟質ポリ塩化ビニルシートへのトナー像の移行は認められず、トナー像のセロテープ剥離後の濃度保持率も 85% で良好であつたが、現像剤の帯電保持率 ( $Q_2/Q_1 \times 100$ ) が 45~55% となり、良質なトナー像を得るには不十分な値まで低下した。またトナーの吸湿率は 1.0% であつた。

表 1 は以上の結果をまとめたものである。

尚、保存安定性については、本願発明の特に大きな特徴ではないが、表中に合わせて示した。

〔発明の効果〕

本発明によれば、従来のエポキシ樹脂を用いた電子写真用トナーの特徴である耐塩ビ性と定着性を低下させずに、弱点となつていた高湿度下での帯電量変化を少なくすることが出来、その結果、高湿度下でも良好な品質のトナー像を形成できる。

代理人 弁理士 小川勝男

表 1

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
水酸基当量 (水酸基 1 個を含む樹脂の g 数)	1,600	2,000	2,500	355	316
トナー耐塩ビ性*1 100 g/cm <sup>2</sup> , 50℃, 240 時間	○	○	○	○	○
トナー像濃度保持率 (%) [(D/D <sub>0</sub> ) × 100]*2	98	96	93	95	85
現像剤帯電保持率 (%) [(Q <sub>2</sub> /Q <sub>1</sub> ) × 100]*3	80~90	83~91	85~93	40~50	45~55
トナー吸湿率 (%) 室温, 90% RH, 48 時間	0.4	0.3	0.2	1.2	1.0
トナー保存安定性 50℃, 40% RH, 24 時間	○	○	○	△	○

\* 1 ○: 塩ビシートへの移行全なし △: 塩ビシートへ一部移行 X: 塩ビシートへほとんど移行  
 \* 2 D<sub>0</sub>: 初回のトナー像濃度 D: テープ剥離後のトナー像濃度  
 \* 3 Q<sub>1</sub>: 初期帯電量 Q<sub>2</sub>: 室温, 90% RH 中に 48 時間放置後の帯電量